Beiträge zur Kenntniss der Erdbeere,
Fragaria vesca,
deren frischen und vergohrenen
Fruchtsaftes.

Beiträge zur Kenntniss der Titanate.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosoph. Doktorwürde,
vorgelegt einer hohen philosophischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
zu **Erlangen**
von
Max Trzeciok aus **Bauerwitz**
November 1889.

Leobschütz.
Druck von W. Witke.
1892.

Beiträge zur Kenntniss der Erdbeere,

Fragaria vesca,

deren frischen und vergohrenen Fruchtsaftes.

Beiträge zur Kenntniss der Titanate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde,

vorgelegt einer hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität

zu **Erlangen**

von

Max Trzeciok aus **Bauerwitz**

November 1889.

Leobschütz.
Druck von W. Witke.
1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0003

Dem hochverehrten

Herrn

Dr. List

in

Würzburg

in vollster Hochachtung und Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Beiträge zur Kenntniss der Erdbeere (Fragaria vesca) deren frischen und vergohrenen Fruchtsaftes.

In neuerer Zeit wird das Gebiet der Nahrungs- und Genussmittel in eingehender Weise durch Experimentalstudien erforscht, speziell um vor Täuschungen, denen das konsumierende Publikum ausgesetzt ist, zu schützen. Es werden dadurch wichtige Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Genuss- und Nährfähigkeit von wichtigen Gebrauchsartikeln gewonnen; aber auch in theorethischer Hinsicht wird durch dieses Studium die Chemie hervorragend ausgebaut. Vorliegende Untersuchung, die ich auf Veranlassung des Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger im Laboratorium für angewandte Chemie ausgeführt, und die im allgemeinen Aufschluss über die Bestandtheile der reifen Frucht der Erdbeere, des Fruchtsaftes und der Veränderung desselben beim Gähren unter verschiedenen Bedingungen geben soll, möge als ein kleiner Beitrag zur Nahrungsmittel-Chemie dienen.

Die Erdbeeren waren schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen, so hat H. Buignet (Ann. de Chim. et. de Pharm. III., Bd. 61, S. 233.) zwei Erdbeersorten auf ihren Zucker und Aschengehalt untersucht und gefunden:

	Invert. Zucker.	Rohr-Zucker.	Gesammt-Zucker.	Asche.
I.	5,86 %	0,%	5,86	0,750
II.	4,98	6,33	11,41	0,55

Von demselben finden sich noch eine grosse Anzahl von Erdbeeranalysen (Chemie der Nahrungs- und Genussmittel von König 3. Aufl., I. Th., S. 776) (Journal de Chim. et de Pharm. III., Bd. 36, S. 170). Dieselben umfassen ausser einer grossen Anzahl von Kultur- auch eine Sorte Walderd-

beeren. Ebendaselbst sind von verschiedenen anderen Analytikern Erdbeeranalysen angegeben, so von Fr. Schulze (Ann. d. mecklenb. patriot. Vereins 1868, S. 206), von Margold (Jahresber. für Agrikulturchem. 1861/62), ferner von Fresenius (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 101, S. 219). Die Resultate dieser Analysen mögen hier, soweit sie von Interesse sind, Platz finden.

	Rohr-Zucker	Traub. Zucker	Aepfelsäure.	Asche löslich.	Asche unlösl.	Wasser.
Buignet Walderdbeere	0,84	8,99	1,06	1,23	0,23	81,05
Schulze dto. 1854	3,25		1,65	0,74	0,32	87,27
Margold dto. 1861	3,86		1,61	0,59		88,30

Im Mittel giebt König ebendaselbst die Zusammensetzung der Erdbeeren, aus 33 Analysen berechnet, an, wie folgt:

Zucker	Aepfelsäure.	Asche.	Wasser.
6,28	0,54	0,81	87,6

In einer grösseren Arbeit über das Verhalten von Fruchtsäften verschiedenen Alters gegen Reagentien hat F. v. Lepel (Jahresh. für analyt. Chemie v. Fresenius, 19. Jahrg., S. 24) auch den Fruchtsaft von Erdbeeren eingehend studiert. „Die Farbe desselben ist rosenroth bis orange mit geringer Fluorescenz; er zeigt im Spektrum Absorptionsstreifen zwischen B und F, nach D über E hinaus gleichmässig sich verlierend. Als charakteristisch zur Erkennung des Erdbeersaftes gilt dessen Verhalten gegen Alkalien, Bleiacetat, Alkohol, Chloroform und Benzol. Erdbeersaft im vierten Jahre zeigt aber mit wenigen Ausnahmen andere Reaktionen, als der frische; besonders ist die für den frischen Saft so charakteristische Reaktion mit Chloroform bei Gegenwart von etwas Alkohol für den älteren Saft nicht mehr massgebend; es tritt hierdurch bei ersterem eine chokoladenfarbige Trübung ein; letzterem ist nur die Reaktion mit Bleiacetat eigen, wodurch ein grünlich weisser Niederschlag mit farblosen Filtrat eintritt.“ — Auch schon im vorigen Jahrhundert ist die Erdbeere von Scheele und

Richardson (Crells chem. Ann. 1785) untersucht worden. Nach letzterem besteht die Frucht aus:

Wasser.	Organisch. Substanz.	Asche.
90,4 %	9,4	0,4

Letztere bestand in 100 Theilen aus:

K_2O.	Na_2O.	CaO.	Na Cl.	$FePO_4$.	P_2O_5.	SO_3	SiO_2.
%							
21,1	27,0	14,2	2,8	11,1	8,6	3,1	12,0

Bei dieser Analyse fällt der hohe Gehalt an Natron auf: Na_2O: 27,0 und Na Cl: 2,8. —

C. Krauch und v. d. Becke (König, Chem. Zusammensetzung der Nahrungs- und Genussmittel) geben folgende Zusammensetzung eines Erdbeersaftes:

Spez. Gew.	Trauben-Zucker.	Rohr-Zucker.	Asche.
1,2584	40,37	38,62	0,160

Letztere bestand aus:

K_2O.	P_2O_5.	SO_3.
0,069	0,009	0,033

Die Trockensubstanz bestand aus:

Trauben-Zucker.	Rohr-Zucker.
34,49 %	64,77

Auch Scheele hat sich, wie bereits oben erwähnt, mit der Untersuchung der Erdbeeren befasst. (Crells chem Ann. 1785.) Er erklärt die in den Früchten vorkommenden Säuren, für Citronen- und Aepfelsäure. Nach Buignet (compt. rend. 49. p. 276) ist es nur Aepfelsäure. Der Zucker besteh aus Rohrzucker, Destrose und Lävulose. — Ueber Erdbeerwein, resp. Branntwein berichtet Rommier (Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, Bd. 15, S. 223): „Bei Herstellung eines Fruchtweines hat man mit dem Nachtheil einer schleppenden

Gährung zu thun, die nicht zum Abschluss gelangt. Dieser Umstand wird in einfacher Weise durch Zusatz von energisch-wirkender, elliptischer Weinhefe beseitigt; es vergährt dann innerhalb 3 Wochen nicht nur sämmtlicher in den Früchten befindlicher, sondern auch dreimalsogross zugesetzter Zucker vollständig. In dem so gewonnenen Fruchtwein tritt natürlich durch gänzliche Abwesenheit des Zuckers der Säuregeschmack um so mehr hervor, so dass er sich zur Darstellung von Branntwein eignet, der durch brillantes Aroma ausgezeichnet ist; letzteres gilt spezieli von den englischen Erdbeeren.“ — Moritz und Förster (Chem. Zeit. 1883, S. 1009) bestimmten die Zusammensetzung des Erdbeerweines:

Alkohol.	Extrakt.	Zucker.	Glycerin.	Asche.	Aepfelsäure.	Phosphorsäure.
Vol. % 13,55 Gew. % 10,74	16,75	13,56	0,46	0,18	0,86	0,0018

Das Aroma der Erdbeere suchte man künstlich zur Bereitung einer Essenz nachzumachen durch Mengung folgender Ester (Jahresber. der Pharm. u. Tosik., Wigg. u. Hus. 2. Jahrg. 1867, S. 42.): Ameisensäureäthyl, Buttersäuremethyl- und amyl, Essigsäureäthyl- und methyl, Glicerin-Salicylsäuremethyl und Salpetersäureester. —

Ich theile nun im folgenden die Resultate von Experimental-Untersuchungen mit, welche den Zweck hatten, die Bestandtheile der Walderdbeere in ihrem Reifezustand festzustellen, die Mineralbestandtheile der Frucht quantitativ zu ermitteln und die Produkte der Gährung des Erdbeersaftes unter verschiedenen Bedingungen kennen zu lernen.

I. Die Erdbeerfrucht und ihre Bestandtheile.

Durch sorgfältiges Auslesen gelangten nur die reifen und vollen Beeren zur Untersuchung. Dieselbe erstreckte sich zunächst auf die Bestimmung der Trockensubstanz, indem in einer geräumigen Platinschale 50 Gr. Beeren bis zur

Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet wurden. Der Rückstand wurde dann bis zur vollkommenen Veraschung langsam geglüht und dadurch der Aschenbestandtheile bestimmt. Ferner wurden 100 Gr. Beeren im Dampfstrom destilliert und im Destillat der Gehalt an flüchtigen Säuren durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalkali festgestellt, der auf Essigsäure berechnet wurde. Um den Gehalt an Zucker und die Gesammtacidität kennen zu lernen, wurden weitere 100 Gr. Beeren mit Wasser und Alkohol bis zur neutralen Reaktion extrahiert und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalkali wurde die Gesammtacidität auf Aepfelsäure berechnet, mit Fehling'scher Lösung der Zuckergehalt festgestellt, nachdem für letztere Bestimmung die Lösung soweit verdünnt wurde, dass sie 1% Zucker erhielt. Da es auch von Interesse war, die Zuckerarten kennen zu lernen, so wurde ein Theil der extrahierten Lösung neutralisiert, mit wenig Thierkohle entfärbt und dann im Apparat von Wild polarisiert. Dieselbe Lösung wurde nun mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure durch Stehenlassen im kochenden Wasserbad invertiert und dann mit Fehling'scher Lösung der Zuckergehalt nochmals festgestellt, womit die Anwesenheit von Invertzucker bewiesen wurde. Eine Polarisation der invertierten Lösung ergab keine besondere vergrösserte Drehung. Es ergaben sich nun folgende Resultate:

Trock.-Substanz.	Ges.-acidität.	flüchtige Säure.	Zucker	Invert.	Asche.	Wasser.	Drehung der Pol.-Ebene.
%							
17,2	1,59	0,060	5,4	0,594	0,79	82,8	—2° 18

Um die einzelnen Bestandtheile der Asche kennen zu lernen, wurde selbige analysiert nach den Vorschriften von Bunsen (Anleitung z. Analyse der Asche u. Mineralwässer). Jedoch erfuhr die Behandlung des in Wasser unlöslichen Aschentheiles eine Aenderung nach Methoden, die im hiesigen Laboratorium für angewandte Chemie gebräuchlich sind. Darnach wurde der in Wasser unlösliche Theil in Salzsäure gelöst und einge-

dampft zur Abscheidung der Kieselsäure. Der Rückstand wurde in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen und in zwei Theile geschieden, wovon der eine für die Bestimmung der Kohlen- und Schwefelsäure, der andere für die der übrigen Bestandtheile diente. Aus letzterem Theil wurden die Phosphate mit Ammon gefällt und im Filtrat das als Carbonat vorhanden gewesene Calcium und Magnesium nach bekannten Methoden bestimmt. Der Niederschlag wurde mit Essigsäure behandelt, welche phosphorsaures Eisen ungelöst zurücklässt. Die Lösung wurde in zwei Theile gebracht, von denen der erstere zur Bestimmung der Phosphorsäure, die mit Ammonmolybdat abgeschieden wurde, diente, der zweite zur Bestimmung des Calciums und Magnesiums nach bekannten Methoden. Um eine grössere Menge an Asche zu erhalten, wurden 1000 Gr. Beeren getrocknet und im Muffelofen verascht, dann in Wasser aufgenommen, mit Kohlensäure durch Einleiten derselben gesättigt und bei 150—160° getrocknet. Diese 1000 Gr. Beeren ergaben 8,467 Gr. Asche; im Mittel ergaben sich nun folgende Resultate:

Gesammtgewicht der einzelnen in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile:

Fe_2O_3	Ca O	Mg O	K_2O	Na_2O	Cl	SO_3	P_2O_5	CO_2	SiO_2
%									
0,41	21,35	8,2	16,1	5,66	0,95	2,91	15,796	25,8	1,9

In Wasser lösliche Bestandtheile:

K_2O	Na_2O	Mg O	Cl	S O	P_2O_5	CO_2
%						
16,1	5,66	5,3	0,95	2,91	0,096	14,3

Fe_2O_3	Mg O	Ca O	P_2O_5	CO_2	SiO_2
%					
0,41	2,9	21,35	15,7	11,5	1,9

Um die einzelnen, sowohl flüchtigen als nichtflüchtigen Säuren kennen zu lernen, wurde auf dieselben qualitativ geprüft, indem zunächst in dem oben erhaltenen Destillat der flüchtigen Säuren einen Theil ammoniakalische Silbernitratlösung zugesetzt wurde; da eine Reaktion eintrat, so war hiermit Ameisensäure nachgewiesen. Einem zweiten Theil wurde Alkohol und Schwefelsäure hinzugefügt und durch den Geruch Essig- und Buttersäure nachgewiesen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Ester dieser flüchtigen Säuren das Aroma der Erdbeeren bedingen, da, wie bereits oben erwähnt, mit ähnlichen Estern eine Erdbeeressenz dargestellt wurde. — Zur qualitativen Prüfung auf die nicht flüchtigen Säuren wurden 1000 Gr. Beeren mit Wasser aufgekocht, abgepresst und mit Natriumkarbonat neutralisiert. Die Lösung wurde eingedampft, in Wasser aufgenommen und abfiltriert, darauf Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt zur Ueberführung in die entsprechenden Kalksalze. Es musste sich wein- und oxalsaurer Kalk, wenn selbiger vorhanden gewesen wäre, abscheiden. Da keine Fällung eintrat, war Wein- und Oxalsäure nicht zugegen. Die Lösung wurde dann gekocht zur Abscheidung des citronensauren Kalkes, darauf abfiltriert und dem Filtrat Alkohol zur Fällung des äpfelsauren Kalkes zugesetzt. Die Untersuchung ergab, dass Citronensäure und Aepfelsäure vorhanden war. Schliesslich wurde, da man in vielen anderen Früchten Cholesterie gefunden hatte, auch hierauf geprüft, indem 500 Gr. Beeren mit Sand gemengt und im Extraktionsapparat mit Aether extrahiert wurden. Letzterer wurde abgedunstet. Der Rückstand zeigte mit Chloroform und Schwefelsäure die dem Cholesterin charakteristische Reaktion.

II. Die Veränderung des Erdbeersaftes bei der Gährung.

Zur Herstellung des zu den Gährungsversuchen notwendigen Saftes wurden 20 Klg. Erdbeeren, die in der Umgebung von Erlangen gesammelt waren, zerstossen und

ausgepresst. Filtriet lieferten dieselben 5 Liter Saft. Derselbe wurde nun unter verschiedenen Bedingungen vergohren. — Die Untersuchung des frischen Saftes erstreckte sich auf die Bestimmung des Zuckers, nach Soxleht, der Gesammtacidität und der flüchtigen Säuren nach oben erwähnter Methode. Nach dieser Untersuchung ergab sich in 100 cc. Saft.

Zucker.	Gesammt-Acidität.	Flüchtige Säuren.
8,3	1,67	0,064

Die Verhältnisse bei der Gährung wurden nun unter 4 verschiedenen Bedingungen beobachtet: 1) 1 Liter Saft wurde sich selbst überlassen. 2) 1 Liter Saft wurde mit 5 Gr. Hefe. 3) 1 Liter Saft wurde mit 25% Zucker. 4) 1 Liter Saft wurde mit 25% Zucker und 5 Gr. Hefe versetzt. Der Saft wurde in $1^1/_2$ Literkolben gefüllt, die sterilisiert und mit Watteverschluss versehen wurden. Die Kolben befanden sich während der Gährung in einem Wasserbad bei einer Temperatur von 25—30°. Als nach 14 Tagen eine Verlangsamung der Gährung zu bemerken war, wurden die einzelnen Theile am Rückflusskühler aufgekocht, abfiltriert und wohlversiegelt, in Flaschen 12 Wochen lang liegen gelassen. Der nun folgenden Untersuchung wurden die Vorschriften der üblichen Weinanalyse zu Grunde gelegt. Dieselbe erstreckte sich auf die Bestimmung des Alkohols, der Gesammtacidität, der flüchtigen Säuren, des Zuckers, des Extraktes, des Glycerins, der Asche und des spezifischen Gewichtes.

Es ergaben sich folgende Resultate:

	Spez. Gew.	Alkohol.	Gesammte Säure.	Flüchtige Säure.	Zucker.	Extract.	Glycerin.	Asche.	Drehung der Polar-Ebene.	Auf 100 Theile Alkohol kom. Glycerin:
										ber. auf Gew. % d. Alk.
I. Reiner vergohrener Saft.	1,011	Gew. % 1,19 Vol. % 1,49	1,77	0,137	–	2,586	0,2115	0,700	—	17,7
II. Mit Hefe vergohrener Saft.	1,001	Gew. % 1,62 Vol. % 2,04	1,56	0,1152	–	4,342	0,260	0,702	—	16,04
III. Mit Zucker vergohrener Saft.	1,026	Gew. % 4,5 Vol. % 5,63	1,47	0,0336	8,128	12,19	0,287	0,716	$-2^{0}32^{1}$	6,4
IV. Mit Zucker u. Hefe vergohr. Saft.	1,014	Gew. % 5,75 Vol. % 7,17	1,41	0,0288	5,00	9,594	0,303	0,693	$-1^{0}26^{1}$	5,3

Diese Resultate geben uns zunächst die interessante Thatsache, dass trotzdem der Gehalt an freier Säure in den Erdbeeren sehr gross ist, dennoch eine lebhafte Gährung stattgefunden hat, ferner die Glycerinmengen in den fertigen Gährungsprodukten keine allzugrosse Verschiedenheiten zeigen, wenngleich die Bedingungen sehr verschieden waren, namentlich der Zuckergehalt einen grossen Unterschied aufzuweisen hat und auch die Alkoholmenge der Weine nahezu um das 5-fache differiert.

Beiträge zur Kenntniss der Titanate.

A. Litteratur-Uebersicht.

Das Titan ist ein Analogon des Kohlenstoffs, des Zinns, und des Siliciums. In der Natur ist es verbreitet hauptsächlich als Titaneisenstein und als Titansäure; letztere kommt in drei durch krystallographisches Aussehen und Farbe sich unterscheidenden Modifikationen vor; es sind dies Anatas, Rutil und Brookit. Das Titan bildet mit Sauerstoff Verbindungen, die den Formeln TiO_2, Ti_2O_3 und TiO entsprechen. Das letzte dieser Oxyde ist sehr unbeständig und konnte noch nicht soliert werden. In seinen Salzen spielt das Titandioxyd die Rolle einer Säure und einer Base. In ersteren Verbindungen ist der Wasserstoff der normalen Titansäure $Ti(OH)_4$, oder der sogen. Metatitansäure $TiO(OH)_2$ durch Metalle ersetzt. Das Titandioxyd bildet endlich Polysäuren, die denen der Kieselsäure gleich konstituiert sind. Da sich meine Untersuchungen auf die titansauren Verbindungen beschränkten, so will ich auch nur von diesen eine gedrängte Litteraturübersicht geben.

I. Titansaures Kalium.

1. Neutrales. a) Wasserfreies. Es entsteht beim Schmelzen von Titansäure mit kohlensaurem Kalium im Ueberschuss, indem ein Molekül der ersteren ein Molekül Kohlensäure verdrängt. Die Schmelze enthält ein gelbes neutrales Salz, das mit Wasser zerfällt.*) b) Gewässertes. Beim Kochen von Titansäure mit Kalihydrat bildet sich eine weisse aufgequollene Masse von der Formel: $TiO_3K_2 + H_2O$.**) Durch Kochen der frisch gefällten Titansäure mit überschüssigem Kalihydrat und

*) Berzelius Lehrbuch.
**) Vauquelin, Ann. du Mus d'hist, 6, 93.

Ausziehen mit Wasser resultierten farblose, lösliche Prismen, die hygroskopisch sind.[1])

2) Saures. a) Durch Fällen der salzsauren Lösung von Titansäure mit kohlensaurem Kalium von der Formel: $_3Ti\ O_2\ K_2O_2\ H_2O$.[2]) b) Durch Einwirkung concentrierter Salzsäure auf a. Die resultierende Verbindung hat die Formel: $_6Ti\ O_2\ K_2O_2\ H_2O$.[3]) Durch Behandeln von a) mit kaltem Wasser, Glühen und Ausziehen mit Salzsäure; es hinterbleibt ein Salz c: $K_2O_6\ Ti\ O_2\ _3H_2O$.[4]) d) Man behandelt das geglühte Salz mit concentrierter Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und filtriert: $K_2O_{12}\ Ti\ O_2$?[5]).

II. Titansaures Natrium.

1. Neutrales. a) Wasserfreies. 1 Theil Titansäure mit 12 Theilen kohlensaurem Natrium zusammengeschmolzen: $Ti\ O_3\ Na_2$. Es zerfällt mit Wasser in sich auflösendes Natron und in ungelöst bleibendes saures Salz. b) Gewässertes. $Na_2\ Ti\ O_3\ _1H_2O$ wie das entsprechende Kalisalz.[6])
2. Saures. a) Wie das Kalisalz b. j.: $_2Na_2O_9\ TiO_2\ _5H_2O$; es ist, wenn nicht mit heissem Wasser behandelt, in kalter Salzsäure löslich.[7]) b) Wie das Kalisalz b. d.[8])
3. c) Beim Schmelzen des phosphorsauren Titanoxydnatrium mit sehr überschüssigem kohlensaurem Natrium bleibt nach dem Ausziehen mit Wasser, Trocknen und Glühen ein saures, titansaures Natriumsalz mit 88% Titansäure zurück.[9])

III. Titansaurer Kalk.

In der Natur als Perowskit. — Ein Gemenge von Kalk, Titansäure und kohlensaurem Kalium, einer sehr grossen

[1]) Compt. chim. 1849, 325.
[2]) Compt. rends. chim.
[3]) Demoly, Compt. chim.
[4]) H. Rose, Pogg. 74, 536.
[5]) H. Rose, Gilb. 73, 78.
[6]) Demoly.
[7]) H. Rose, Gilb. 73, 78.
[8]) H. Rose.
[9]) Wunder, J. ps. Chem. 4, 347.

Hitze ausgesetzt, bildet Krystalle, die durch schwache Säuren gereinigt werden. Ti 0_3 Ca.[10])

Man schmilzt Titansäure, Kalk und kieselsaures Alkali bei hoher Temparatur.[11])

Man füllt einen Platintigel, in einem hessischen Thontigel auf Magnesia usta stehend, mit einem Gemenge von Chlorcalcium, und gleichen Theilen Titan- und Kieselsäure, leitet bei lebhafter Glühhitze mit Wasser bei 50° gesättigte Kohlensäure zu, die ein mit Salzsäure gefülltes Rohr passiert hat.

Abwechselnde Behandlung der Schmelze mit saurem und alkalischen Wasser isoliert Krystalle von titansaurem Kalk, die man vom vorhandenen Rutil mechanisch trennt Die Krystalle sind Würtel und zersetzen sich im Chlorstrom beim Glühen mit 5 Theilen kohlensaurem Kalk.[12])

IV. Titansaures Magnesium.

a) 2 Mg0 Ti 0_2. Man glüht während 4 Stunden heftig ein Gemenge von 2 Theilen Titansäure, 1 Theil Magnesiumoxyd und 10 Theilen Magnesiumchlorid und zieht die Schmelze mit Wasser aus aber schlemmt ab.[13])

b) Mg0 TiO_2 Ein Theil Titansäure mit wenig Salmiak und 10 Theilen Chlormagnesium im Platintigel einige Augenblicke auf Weissgluth erhitzt, bildet ein Titanat. — Von den titansauren Verbindungen der Schwermetalle, die nur auf trockenem Wege erhalten wurden, sind einige des Eisens bekannt, die natürlich als Titaneisen, Menakanit oder Iserit etc. vorkommen.

a) 2 Fe 0 TiO_2. Titansaures Eisenoxydul entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Th. Chlornatrium, 5 Th. Eisenfluorür und überschüssigem Chlornatrium im Platintigel; es bildet tiefrothe Krystalle, die nur schwer von der Gangart zu trennen sind.[15])

b. (Fe Ti) $_2$ 0_3, natürlich als Menacanit.

c. Titansaures Eisenoxyd.

[10]) Ebelmen, Compt. rend. 32, 711.
[11]) Ebelmen, Compt. rend. 33, 525.
[12]) Hautefeuille An. chim. 4, 169.
[13]) Hautef. An. chim 4, 169.
[14]) Hautef. Compt. rend. 59, 733.
[15]) Hautef. An. chim. Phys. 4, 169.

Glüht man titansaures Eisenoxydul mit der mehrfachen Menge von Chlorcalcium heftig und befreit die geschmolzene Masse zuerst mit Wasser von den Chloriden, dann mit Salzsäure vom titansauren Kalk, so hinterbleibt titansaures Eisenoxyd, in starkglänzenden, dunkelblauen Nadeln, die nicht magnetisch sind. ([16])

In neuerer Zeit sind von Lucien Levy ([17]) 4 neue Zinktitanate hergestellt worden, sämmtlich durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit Zinksulfat und Kaliumsulfat, von folgender Zusammensetzung:

a) TiO_2 2 Zn 0. b) $_2TiO_2$ 3 Zn 0. c) TiO_2 Zn 0. d) $_5TiO_2$ 4Zn0.

In folgendem sei eine kurze Uebersicht der beschriebenen Titanate in Formeln gegeben:

Titansaures Kalium.

Neutrales.

$Ti_2 0\ K_2 0_4\ H_2 0.$

Saures.

a. $K_2\ 0_3\ Ti\ O_2\ _2\ H_2\ 0.$
b. $K_2\ 0_6\ Ti\ O_2\ _2\ H_2\ 0.$
c. $K_2\ 0_3\ Ti\ O_2\ _3\ H_2\ 0.$
d. $K_2\ 0_1\ Ti\ O_2$?

Titansaures Natrium.

Neutrales.

$Na_2\ 0\ Ti\ O_2$
$Na_2\ 0\ Ti\ _20.\ \ 4\ H_2 0.$

Saures.

a. $2\ Na_2\ 0_9\ Ti\ O_2.\ 5\ H_2 0.$
b. $Na_2\ 0_{20}\ Ti\ O_2$?
c. Salz mit 88% $Ti\ O_2$

Titansaures Magnesium.

a. $_2\ Mg\ 0\ Ti\ O_2$
b. $Mg\ 0\ Ti\ O_2$

Titansaurer Kalk.

$Ca\ 0\ Ti\ O_2$

natürlich als Perowskit.

Titansaures Eisen.

a. $_2\ Fe\ 6\ Ti\ O_2$
b. $(Fe\ Ti)_2\ 0^3$

natürlich als Menacanit

c. $Fe_2(TiO_2)_3$

Titansaures Zink.

a. $Ti\ O_2\ _2\ Zn\ 0$
b. $Ti\ O_2\ \ Zn\ 0$
c. $_2\ TiO_2\ _3\ ZnO$
d. $_5\ Ti\ O_2\ _4\ ZnO$

Von den Salzen anderer Schwermetalle mit Titan sind nur die Fluorverbindungen bekannt, welche der Formel $Ti\ Fl_4\ _2\ H\ Fl.$ entsprechen. Da es mir auch gelungen ist, eine Reaktion zur Erkennung und Abscheidung von Titan einerseits und zum Nachweis von Zinn anderseits aufzufinden, so mögen hier einige ältere Reaktionen auf Titan Raum finden. Reduciert man Titanchloridlösung mit Zink so wird dieselbe blau, wenn koncentriert, so fällt ein blauer Niederschlag aus.

[16]) Wöhler u. Liebig. Pogg. An. 21. 578.
[17]) Chem. Centralbl. 122. 7. 87.

der bald weiss wird zu TiO_2. Titansäure mit Baryumhyperoxyd zerrieben, färbt sich tiefgelb, bei Zusatz von Säuren hellgelb. Aus der nach Wöhler farblosen Lösung von Titanoxydul in Salzsäure fällt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der beim Erwärmen Wasserstoff entwickelt, blau und später weiss wird.

B. Eigene Untersuchungen.

I. Titansaures Kalium.

9 Theile kohlensaures Kalium mit 1 Theil Titansäure über dem Gebläse geschmolzen, ergeben nach langsamen Erkalten eine Schmelze mit langen prismatischen Nadeln. Mit Wasser von überschüssigem Kali getrennt, zerfiel das Titanat in eine sich lösende Verbindung und ein unlösliches saures Salz. Letzteres besteht aus weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich in heisser, koncentrierter Salzsäure lösen. Zur Analyse wurde die Titansäure mit Amoniak ausgefällt; sie lässt sich zwar auch durch anhaltendes Kochen abscheiden, geht so aber, fein vertheilt, leicht durchs Filter. Das Kalium wurde als schwefelsaures Kalium gewogen. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1885 Gr. der Substanz ergeben 0,194 Gr. $TiO_2 = 79,1\,\%$
0,1885 „ „ „ „ 0,0305 K = 16,4%

II. 0,1470 Gr. „ „ „ 0,117 Gr. $TiO_2 = 79,5\,\%$
0,1470 „ „ „ „ 0.0241 K. = 16, 4 %.

Im Mittel: 79,3% TiO_2 16,25% K.

Letzterem Prozentsatz entsprechen 3,3% Sauerstoff. Bis 180° getrocknet verlor das Salz 2,00% Krystallwasser. Aus dem Verhältniss dieser Zahlen ergiebt sich die Formel:

$$9\,TiO_2\,.\,2\,K_2O\,.\,H_2O.$$

Wie daraus zu ersehen ist, haben wir es mit einem sauren Salz zu thun, das ähnlich den polykieselsauren Verbindungen konstituiert ist, durch Vereinigung von m. Molekülen der normalen Titansäure unter Austritt von n. Molekülen Wasser:

$$9\,Ti(OH)_4 - 16\,H_2O.$$

Die so erhaltene Kaliumverbindung ist analog einem

Natriumsalz der Titansäure, wenn wir vom Wassergehalt absehen: 9 TiO_2 2 Na_2 0 5 H_2O.

II. Titansaures Baryum.

Von dieser Verbindung wurden drei Modificationen erhalten. Wesentliche Bedingung für die Darstellung dieser Salze ist, Schmelzen bei mindestens einstündiger Weissgluth und langsames Abkühlenlassen, widrigenfalls nur amorphe Substanzen resultieren. — In einen mit Magnesia usta gefüllten hessischen Tegel wurde ein Platintigel gestellt, enthaltend die nöthigen Substanzen, der wohl verschlossen der Weissgluth eines Schmelzofens ausgesetzt wurde. Es wurde ein Gemenge von Titanoxyd, kohlensaurem Baryum und kohlensauren Kalium zusammengeschmolzen; nach zweimaligem Umschmelzen, Auslaugen mit Wasser und verdünnter Essigsäure resultierte eine Verbindung, die pulverförmig und durch auskrystallisierte Titansäure gelblich gefärbt war; sie enthielt gegen 41% TiO_2 und 53% Baryum. Auf diesem Wege erhielt man jedoch nur amorphe Substanzen; es wurde nun folgenderweise verfahren: Durch häufiges Umschmelzen des oben beschriebenen Kaliumtitanates mit einem Ueberschuss an Charbaryum resultierte eine Verbindung, die krystallinisch war, gelblich gefärbt durch Spuren von Rutil. Koncentrierte Salzsäure löste sie nur schwer; zur Analyse wurde daher mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen. Die Schmelze löst sich dann leicht in Salzsäure.

Die Analysen ergaben folgendes:

I. In 0,192 Gr. der Substanz waren 0,1205 TiO_2 = 62,8%.
" " " " " 0,0647 Ba = 33,7%.
II. In 0,2015 " " " 0,1269 TiO_2 = 63,00%.
" " " " " 0,067 Ba = 33,3%.

Im Mittel: 62,9% TiO^2 33,5% Ba + 3,90% Sauerstoff.

Das Verhältniss dieser Zahlen ist:

$$0{,}75 : 0{,}25 = 3 : 1.$$

Auf drei Moleküle Titansäure kommt 1 Molekül Baryumoxyd. $(TiO_2)_3$ BaO. Es ist also ein saures Titanat. —

Ein zweites, krystallinisches Baryumtitanat wurde auf folgende Weise erhalten:

Titansäure mit überschüssigem Baryumhydrat drei Stunden lang zusammengeschmolzen ergab ein Titanat, bestehend aus miskroskopisch kleinen Kryställchen. Mit kochendem Wasaer wurden dieselben gereinigt. Das Waschen mit verd. Säuren bewirkte einen Zerfall des Salzes und ist daher zu vermeiden. Da das Barythydrat sehr leicht die Kohlensäure der Luft anzieht, so ist bei einer Analyse die Spur CO_2 in Betracht zu ziehen. Dieses Titanat nun löste sich leicht in heisser Salzsäure. Durch Behandlung mit kalter Salzsäure zerfällt es, wie bereits oben bemerkt, in ein mehr oder weniger gelb gefärbtes, saures Salz, das mit Zinnchlorür rot wird; hieraus fällt Amoniak, eine braune Titan-Zinnverbindung, auf welche noch später näher eingegangen wird. —

Die Analyse für obiges Baryumsalz ergab nun folgendes:

I. In 0,546 Gr. der Substanz waren 0,1157 Gr. TiO_2=21,20%.
" " " " " 0,3850 Ba=70,54%.
II. In 0,4995 Gr. " " 0,1076 Gr. TiO_2=21,56%.
" " " " " 0,3501 Ba=70,10%.

Im Mittel: 21,38% TiO_2, 70,32% Ba + 8,2% O.

Diesen Zahlen entspricht das Verhältniss von:

$$0{,}26 : 0{,}51 = 1 : 2.$$

Die Formel ist also $TiO_2\ {}_2BaO$.

Ein Drittel Barynentitanat endlich wurde durch Schmelzen von einem Theil Titansäure, 10 Th. Barythydrat und 5 Th. Chlorbaryum erhalten; wenn letzteres im grossen Ueberschuss genommen wurde, so krystallisierte fast alle Titansäure als Rutil aus. Die so erhaltene Verbindung leitete sich von der Metatitansäure ab; es bildete kleine Kryställchen, die sich in heisser Salzsäure lösten, in verdünnter, kalter hingegen zerfielen.

Analysen.

I. In 0,617 Gr. der Substanz waren 0,2165 Gr. TiO_2=35,1%.
" " " " " " 0,3566 Ba=57,80%.
II. In 0,399 Gr. " " 0,1413 Gr. TiO_2=35,45%.
" " " " " " 0,229 Ba=57,50%.

Im Mittel: 57,63% Ba+6,7% O und 35,26% TiO_2.

Die Zahlen verhalten sich wie 0,42:0,42=1:1.

Die Formel ist sonach TiO_2 Ba O. Letztere beiden

Titanate entsprechen bereits erhaltenen vom Calcium und Magnesium. Die sauren Barymsalze, die beim Behandeln der neutralen mit verd. Salzsäure resultierten, hatten annähernd die Zusammensetzung von $BaO_{,5}TiO_2$ und $BaO_{,3}TiO_2$; die sind gelb gefärbt und geben in Säuren gelöst, mit Zinnchlorür hellere und dunklere Färbungen.

III. Titansaures Kupfer.

Um dieses Salz zu erhalten, wurde gemäss der Gleichung $TiO_2 + CuO = TiO_3Cu$, in äquivalenten Mengen Titansäure und Kupferoxyd geschmolzen, als Flussmittel schwefelsaures Kalium benutzend. Dieses Gemenge wurde drei Stunden bei Weissgluth erhalten. Nach langsamen Erkalten fand sich der Boden des Platintigels bedeckt mit vollkommen ausgebildeten strahligen Krystallen; dieselben hafteten jedoch so fest an, dass ein einzelner ganzer Krystall nicht blos gelegt werden konnte. Das Aussehen ist ein dunkles, glänzend metallisch schwarzes, sehr ähnlich dem Eisenglanz, unter dem Mikroskop im reflektierten Licht ein rot gelbes, durchscheinendes; fein gepulvert werden die Krystalle dunkelrot. Obwohl die Mengenverhältnisse nach obiger Gleichung genommen wurden, resultierte doch nicht eine entsprechende Verbindung, sondern eine nach der Formel $TiO_2(CuO)_2$; es scheint sich also in jedem Falle nur dieses Titanat zu bilden; es löste sich fein gepulvert in koncentrierter Salzsäure.

Analysen.

I. In 0,168 Gr. v. d. Substanz waren 0,059 Gr. TiO_2 = 33,91 %.
" " " " " 0,1107 CuO = 65,9 %.

II. In 0,1895 " " 0,0644 Gr. TiO_2 = 34,00 %.
" " " " " 0,1235 CuO = 65,5 %.

Im Mittel: 34,05 %. TiO_2, 65,5 % CuO 0,413:0,829 = 1:2.
TiO_2. 2 CuO.

Diese Verbindung ist beständiger als das Baryumtitonate: es wird durch schwache Säuren nicht zersetzt.

IV. Titansaures Kobalt.

Hiervon zwei Titanate, je nachdem 1 Mol. Kobaltoxydul auf 1 Mol. Titansäure, oder 2 Mol. Kobaltoxydul auf 1 Mol.

Titansäure genommen wurde. Ersteres war ein grünlich dunkles, mikroskopisch krystallinisches Pulver vermengt mit Spuren gelber Titansäure. Gereinigt wurde die Schmelze mit verdünnter Salpetersäure.

Analysen.

I. In 0,198. der Substanz 0,1039 Ti 0_2=52,40%.
" " " " 0,0943 Co 0=47,56%.
II. In 0,2095 Gr. " 0,1097 Gr. Ti 0_2=52,41%.
" " " " 0,100 Gr. Co 0=47,7%.
Im Mittel: 52,405% Ti 0_2, 47,63% Co 0 0,63:0,63=1:1.
Die Formel ist Ti 0_2 Co 0.

Das zweite Salz ist ein dunkelblaues, mikroskopisch krystallinisches Pulver, das sich wie das erste verhielt ; nur die Formel war gemäss der Mengungsverhältnisse eine andere. Ti 0_2 2 Co 0. Dieses Titanat entsprach der normalen, jenes der Metatitansäure.

V. Titansaures Zinn.

Diese Verbindung ist ungleich wichtiger als obengenannte Salze. Durch einen charakteristischen Farbenumschlag gab sie ein bequemes Mittel in die Hand, einerseits Titan nachzuweisen u. abzuscheiden, anderseits Zinn in Erzen und Legierungen z. B. leicht zu erkennen. Fügte man nämlich zu einer Titansäurelösung Zinnchlorür und übersättigt in geringem Ueberschuss mit Ammoniak, so fiel sofort eine citronengelbe Titan-Zinn-Verbindung aus; sie ist mehr oder weniger gelb gefärbt, da sowohl Zinn als Titan im Ueberschuss durch Ammoniak weis ausfällt, und die Farbe beeinträchtigen. Eine reine Verbindung war daher so nicht zu bekommen ; es wurde daher in folgender Weise verfahren. Zinnchlorür und Titansäure wurden in molekularen Mengen gelöst und zu je 100 cc. mit Wasser aufgefüllt. Die Intensität der gefärbten Verbindung sollte einen Anhalt für die Formel gegeben. Es wurden zu diesem Zwecke beide Bestandtheile in folgendem Verhältniss gemengt.

20. cc. Zinnchlorür auf 10 cc. Titansäure.
15 " " " " " "
10 " " " " " "
" " " " 20 " "
" " " " 15 " "

Mit Ammoniak wurde nun ausgefällt. Die intensivste Färbung ergab sich beim Mengen von 20cc. $Sn\,Cl_2$ auf 10cc. $Ti\,O_2$. Längere Zeit in Ammoniak stehend verblasste die Farbe. Je warmer, verdünnter Salzsäure löste sich dieses Zinntitanat.

Analysen.

I. In 0,1955 Gr. der Substand 0,0469 $Ti\,O_2$=24,00%.
" " " " " 0,1312 Sn=67,14%.
II. In 0,215 Gr. " " 0,0511 $Ti\,O_2$=23,8%.
" " " " " 0,1447 Sn=67,3%.
Im Mittel: 23,9% $Ti\,O_2$ 67,22% Sn+9,15% O.

Die Formel ist $Ti\,O_2$ 2 Sn O.

Eine ähnliche Zinnverbindung erhält man, wenn die sauren Baryumtitanate in Salzsäure gelöst, mit Zinnchlorür und Ammanak behandelt wurden. Eine analoge Reaktion giebt eine Lösung von Zinnchlorid mit Zinnchlorür: das Salz selbst jedoch ist von komplizierterer Zusammensetzung. Wie mit Zinn giebt Titan wahrscheinlich auch mit anderen Oxydul Verbindungen der Metalle ähnliche Salze. —

Der sogenannte Titaneisenstein von Ceylon ist uns zur genaueren Analyse von Herrn Proffessor Dr. v. Sandberger gütigst überlassen worden. Dieses Titanerz wird als eine Verbindung angesehen, die nebst Titan aus Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn und Mangan bestehen soll. Nach unseren Untersuchungen ist sie ein Eisenerz mit einem kleineren Gehalt an Titan. Die anderen obengenannten Bestandtheile sind in der schwer zu trennenden Gangart enthalten. Ein trotz sorgfältiger Auswahl des Erzes nachgewiesener Gehalt an Zinn ist so gering, dass wohl auch dieses der Gangart zuzuschreiben ist. Genanntes Eisenerz löste sich in Königswasssr und in koncentrierter Schwefelsäure. Bei einer quantitativen Bestimmung des Eisens ist dieses von der Titansäure schwer zu trennen; so wurden die Analysen maassanalytisch ausgeführt. Zunächst wurde das Eisenoxydul bestimmt, durch Auflösen des Erzes bei Luftabschluss in Schwefelsäure; darauf wurde eine neue Menge mit Zink reduciert, um daraus das Oxyd zu berechnen. Der Titer der Chamäleonlösung wurde auf bekannte Weise bestimmt: er betrug = 0,00598.

Analysen.

I. 0,0856 Gr. der Substanz enthielten an Eisenoxydul = 0,01132 Fe 0 = 13,2%.

0,0595 Gr. der Substanz wurden hierauf mit Zink reduziert; sie verbrauchten bis zur völligen Oxydation 5,2 cc. Chamäleonlösung. Dieses entspricht 0,03196 Gr. Eisen = 0,0444 Gr. Eisenoxyd. Es waren also enthalten 56,00% Fe_2O_3. Der Rest ist Titansäure = 30,9%.

II. 0,0605 Gr. der Subst. — 0,007909 Fe 0 = 13,0%. 0,0830 Gr. der Subst. nach der Reduktion 0,0623. Eisenoxyd giebt 56, 48% Eisenoxyd im Erz. Im Mittel: 56,24% Fe_2O_3, 13,05 Fe0. 30,71% TiO_2.

Beim Auflösen des Eisenerzes in Schwefelsäure fiel bei grossem Ueberschuss der letzteren und längerem Kochen ein interessantes, saures schwefelsaures Eisensalz aus, das sich beim Verdünnen wieder auflöste. Es bildet vollkommene Krystalle, dem quadratischen System angehörend, die im durchfallenden Lichte sehr schön die Farben dünner Blättchen zeigten. Anfangs farblos wurden sie bei längerem Stehen im Wasser oder beim Kochen gelb-braun, wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasser. —

Einige Versuche zur Darsellung eines Bleititanates verliefen negativ; es krystallisierte stets die gesammte Titansäure aus. Zu erwähnen sind noch Fluorverbindungen des Titan mit Zinn und mit Quecksilber. Dieselben krystallisieren sehr schön, sind aber äusserst unbeständig; sie zersetzen sich bei geringem Erwärmen oder mit Wasser.

Lebenslauf.

Ich Max Trzeciok, Sohn des Gutsbesitzers Alois Trzeciok zu Ober-Jastrzemb und seiner Ehefrau Franziska, geb. Lehnert, bin am 14. März 1865 zu Bauerwitz in Schlesien geboren. Den Gymnasial-Unterricht genoss ich auf dem Gymnasium zu Leobschütz O/S., woselbst ich auch die Maturitätsprüfung ablegte. Ostern 1885 bezog ich die Universität Breslau, später Würzburg und Erlangen, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Praktisch gearbeitet habe ich in den Laboratorien der Herren Professoren Löwig, Poleck in Breslau, Medicus in Würzburg, Hilger in Erlangen. Praktische Mineralogie und Physik trieb ich in den Instituten der Herrn Professoren Römer in Breslau und Wiedemann in Erlangen. — Es sei mir noch an dieser Stelle gestattet, Herrn Hofrath, Professor, Dr. Hilger für die freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.